

AQUEOUS WHITE INK COMPOSITION FOR BALL-POINT PEN

Patent Number: JP2000119579
Publication date: 2000-04-25
Inventor(s): ASADA KATSUHISA
Applicant(s):: PILOT INK CO LTD
Requested Patent: JP2000119579 (JP00119579)

Application Number: JP19980316837 19981019

Priority Number(s):

IPC Classification: C09D11/00 ; C09C1/36 ; C09C1/40 ; C09D11/18

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject ink composition high in stability with time and affording clear white handwritings rich in hiding power by including water, a shear viscosity reducing agent, and a specific pearl pigment as colorant.

SOLUTION: This ink composition is obtained by including water, a shear viscosity reducing agent, and as a colorant, pref. 5-40 wt.% of a pearl pigment prepared by coating the surface of mica with titanium oxide to form a coating layer 40-60 nm thick, and pref. further 10-40 wt.% of titanium oxide as auxiliary colorant.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-119579

(P2000-119579A)

(43)公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 7
C 0 9 C 1/36		C 0 9 C 1/36	4 J 0 3 9
	1/40	1/40	
C 0 9 D 11/18		C 0 9 D 11/18	

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平10-316837	(71)出願人	000111890 パイロットインキ株式会社 愛知県名古屋市昭和区緑町3-17
(22)出願日	平成10年10月19日 (1998.10.19)	(72)発明者	浅田 勝久 愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地 パイロットインキ株式会社内 Fターム(参考) 4J037 AA26 CA03 CA08 CB17 CC02 CC16 CC25 DD23 DD24 EE03 FF04 FF09 FF23 4J039 AB01 AB02 AD09 AD10 BA06 BA13 BA32 BA35 BD04 BE01 BE22 CA06 EA18 EA44 GA27

(54)【発明の名称】 ボールペン用水性白色インキ組成物

(57)【要約】

【課題】 隠蔽性に優れた白色の筆跡が得られると共に経時安定性が良好なボールペン用水性白色インキ組成物を提供する。

【解決手段】 水、剪断減粘性付与剤、及び、着色剤として雲母の表面を酸化チタンで被覆した、被覆層の厚みが40～60nmのパール顔料を含むボールペン用水性白色インキ組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、剪断減粘性付与剤、及び、着色剤として雲母の表面を酸化チタンで被覆した、被覆層の厚みが40～60nmのパール顔料を少なくとも含んでなるボールペン用水性白色インキ組成物。

【請求項2】 前記パール顔料を5～40重量%含んでなる請求項1記載のボールペン用水性白色インキ組成物。

【請求項3】 着色剤としてパール顔料を5～30重量%含んでなり、且つ、補助着色剤として酸化チタンを10～40重量%含んでなる請求項2記載のボールペン用水性白色インキ組成物。

【請求項4】 前記パール顔料と酸化チタンの重量比率が3：1～1：1である請求項3記載のボールペン用水性白色インキ組成物。

【請求項5】 アルミニウム粉を0.2～5重量%含んでなる請求項1乃至4記載のいずれかのボールペン用水性白色インキ組成物。

【請求項6】 25℃でEM型回転粘度計における回転数100rpmのインキ粘度が25～160mPa·sであり、且つ、剪断減粘指数が0.1～0.7である請求項1乃至5記載のいずれかのボールペン用水性白色インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はボールペン用水性白色インキ組成物に関する。更に詳細には、経時安定性が良好であり、隠蔽性に富む鮮明な白色の筆跡が得られるボールペン用水性白色インキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、白色の筆跡が得られるボールペン用水性白色インキ組成物が特開平7-216283号公報に開示されており、前記インキ組成物の着色剤として酸化チタンが用いられている。前記酸化チタンは隠蔽性に優れることから従来より修正液等に使用されており、近年は濃色の紙面に白色の色調の筆跡を描くためのボールペンインキ用着色剤としても用いられるようになつた。しかしながら、酸化チタンは比重が凡そ3.9であり、溶剤や他の添加剤と比較して比重が高く、よって、経時によりインキ組成物中で沈降、凝集し易い。そのため、筆記先端部で目づまりを生じて筆跡がかずれたり、或いは、筆記不能になる恐れがある。前記酸化チタンの沈降、凝集を防止するため、0.1～0.5μmの粒子径の微粒子状酸化チタンを用いる方法が考えられるが、前記粒子径の酸化チタンを用いると溶媒と共に前記酸化チタンが紙面の繊維間に浸透し、白色の筆跡が得られ難くなる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した問題を解消するものであつて、即ち、経時安定性が良好で

あり、且つ、濃色の紙面にも白色の隠蔽性に富む鮮明な筆跡を形成できるボールペン用水性白色インキ組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、酸化チタンよりも比重が低く、しかも、隠蔽性に優れた白色の筆跡を得るために着色剤について鋭意検討した結果、特定のパール顔料を着色剤として用いることにより前記した問題を解消できることを見出した。即ち、本発明は、水、剪断減粘性付与剤、及び、着色剤として雲母の表面を酸化チタンで被覆した、被覆層の厚みが40～60nmのパール顔料を少なくとも含んでなるボールペン用水性白色インキ組成物を要件とする。更には、前記パール顔料を5～40重量%含んでなること、着色剤としてパール顔料を5～30重量%含んでなり、且つ、補助着色剤として酸化チタンを10～40重量%含んでなること、前記パール顔料と酸化チタンの重量比率が3：1～1：1であること、アルミニウム粉を0.2～5重量%含んでなること、25℃でEM型回転粘度計における回転数100rpmのインキ粘度が25～160mPa·sであり、且つ、剪断減粘指数が0.1～0.7であること等を要件とする。

【0005】前記着色剤は、雲母の表面を膜厚が40～60nmの酸化チタンで被覆したパール顔料であつて、比重は酸化チタンよりも若干低いものであるが、その形状が偏平形状であるため、インキ組成物中で沈降し難く、筆記先端部で目づまりを発生させ難い。また、前記パール顔料は雲母を被覆する酸化チタンの被膜の厚みが40～60nmであり、被膜の厚みが60nmを越えると、被膜表面で反射する光と雲母まで透過して反射する光が干渉して、黄色、赤色、青色、緑色の干渉色が視覚され、白色インキ組成物の着色剤として用いるには不適である。本発明に用いられるパール顔料は前記光の干渉を発生することなく白色乃至銀白色の色調を呈するものであり、しかも、その色調は光輝性に優れる。よって、特に濃色の紙面上に前記パール顔料を含むインキ組成物により筆記した筆跡の色調は、紙面の色調とパール顔料の色調及び光輝性のコントラストの差が大きく、パール顔料が銀白色であったとしても鮮明な白色の筆跡が得られたように視覚される。なお、前記パール顔料は天然雲母粒子の表面を14～43重量%の酸化チタンで被覆してなり、一般に雲母の厚みが薄いと酸化チタンの被覆率は高くなり、雲母の厚みが厚いと酸化チタンの被覆率は低くなる。前記パール顔料は粒径が2～40μm、好ましくは2～15μmのものがボールペン用インキ組成物として用いられる。前記パール顔料として市販されている商品としては、イリオジン111、120、123（メルク社製）、マグナパール2000、3100（マール社製）、アルティミカ SA-100、SB-100、SD-100、SE-100（トピー工業製）、パ

ールグレイズ ME-100、MF-100、MM-100（日本光研工業製）等が挙げられる。

【0006】また、所望により白色を更に鮮明にする補助着色剤を添加することもできる。前記補助着色剤としては、酸化チタン、或いは、特開平8-48930号公報に記載されているアルキルビスマラミン誘導体が挙げられる。前記補助着色剤としては酸化チタンが好適に用いられ、沈降、凝集を起こさない範囲で添加される。この場合、前記パール顔料は、偏平形状であるから酸化チタンの紙面への浸透を抑制する効果も有する。前記パール顔料と酸化チタンを併用する系においては、インキ組成物中のパール顔料の添加量は5～30重量%であり、酸化チタンの添加量は10～40重量%である。更に、インキ組成物中のパール顔料と酸化チタンの重量比率は3：1～1：1であることが好ましい。これは、沈降、凝集を生じることなく、白色の筆跡が得られるための適正重量比率であり、前記した比率範囲外であると、鮮明な白色の筆跡が得られ難くなったり、凝集、沈降を起こして筆記できなくなることがある。前記酸化チタンとしては、ルチル型、アナターゼ型等の酸化チタンが使用でき、市販されている商品としては、サンダイスパーーホワイトU〔山陽色素（株）製〕、クロノスKA-10、KA-20、KR-310、KR-380〔チタン工業（株）製〕、タイトーンR-3L、R-5N〔堺化学工業（株）製〕、タイピュアR-900、R-931（デュボン社製）等が挙げられる。

【0007】更に、前記インキ組成物中にアルミニウム粉を添加することもできる。前記アルミニウム粉は紙面の色調を隠蔽するため、パール顔料の色調をより鮮明に視覚させることができる。また、前記アルミニウム粉はインキ組成中0.2～5重量%添加される。前記アルミニウム粉として市販されている商品としては、WJP-U75C、WJC-7980、WJD-7670、WJE-7680〔東洋アルミニウム（株）製〕、Sap1100W、Sap1150W〔昭和アルミパウダー（株）製〕等が挙げられる。

【0008】溶剤としては、水の他、水溶性有機溶剤として、水に相溶性のある従来より汎用の溶剤が用いられ、エタノール、プロパンノール、ブタノール、グリセリン、ソルビトール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、チオジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、スルフォラン、2-ビロリドン、N-メチル-2-ビロリドン等が挙げられる。尚、前記水は10～80重量%、好ましくは20～75重量

%の範囲で用いられる。又、前記水溶性有機溶剤は1種又は2種以上を併用して用いることもでき、2～60重量%、好ましくは5～35重量%の範囲で用いられる。

【0009】前記剪断減粘性付与剤としては、水に可溶乃至分散性の物質が効果的であり、キサンタンガム、ウェランガム、構成单糖がグルコースとガラクトースの有機酸修飾ヘテロ多糖体であるサクシノグリカン（平均分子量約100乃至800万）、グーガム、ローカストビーンガム及びその誘導体、ヒドロキシエチセルロース、アルギン酸アルキルエステル類、メタクリル酸のアルキルエステルを主成分とする分子量10万～15万の重合体、グリコマンナン、寒天やカラゲニン等の海藻より抽出されるゲル化能を有する増粘多糖類、ベンジリデンソルビトール及びベンジリデンキシリトール又はこれらの誘導体、架橋性アクリル酸重合体、無機質微粒子、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルエーテル・ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸アミド等のHLB値が8～12のノニオン系界面活性剤、ジアルキル又はジアルケニルスルホコハク酸のアルカリ中和物等を例示でき、単独或いは混合して使用することができる。更に、N-アルキル-2-ビロリドンとアニオン系界面活性剤の混合物、ポリビニルアルコールとアクリル系樹脂の混合物を用いることができる。前記剪断減粘性付与剤は、インキ組成物中0.1～20重量%の範囲で用いることができる。この種のインキは、剪断応力が加わらない静置時は高粘度を示してボールペン機構内で安定的に保持され、パール顔料の沈降を抑制する。筆記時には高速回転するボールによる高剪断力によってボール近傍のインキが低粘度化してボールとボール収容部の間隙から吐出して紙面に転写される。前記剪断減粘性付与剤を添加したインキ組成物は、25°CでEM型回転粘度計における回転数100 rpmでのインキ粘度が25～180 mPa·sの範囲を示し、且つ、剪断減粘指数が0.1～0.7を示すように調整される。粘度及び剪断減粘指数が前記範囲にあるとボールペン用水性インキとして好適であり、静置時のインキ安定性及び筆記時のインキ出が良好なボールペンが得られる。また、剪断減粘指数は剪断応力値(T)及び剪断速度(j)値の如き粘度系による流動学的測定から得られる実験式($T = K j^n$: K及びnは計算された定数である)にあてはめることによって計算されるn値である。

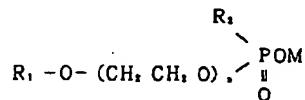
【0010】又、必要により樹脂エマルジョン或いは水溶性樹脂を添加することもでき、前記樹脂としては、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、スチレンマレイン酸共重合物、セルローズ誘導体、ポリビニルビロリドン、ポリ

ビニルアルコール、デキストリン等が挙げられ、1種又は2種以上を併用して用いることもできる。

【0011】その他、必要に応じて炭酸ナトリウム、塩酸ナトリウム、酢酸ソーダ等の無機塩類、水溶性のアミン化合物等の有機塩基性化合物等のPH調整剤、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ジシクロヘキシリアンモニウムナイトライド、ジイソプロピルアンモニウムナイトライド、サボニン等の防錆剤、石炭酸、1、2-ベンズチアゾリジン-3-オノンのナトリウム塩、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、パラオキシ安息香酸プロビル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン等の防腐剤或いは防歴剤、尿素、ノニオン系界面活性剤、ソルビット、マンニット、ショ糖、ぶどう糖、還元デンプン加水分解物、ピロリン酸ナトリウム等の湿潤剤、消泡剤、分散剤、インキの浸透性を向上させるフッ素系界面活性剤やノニオン系の界面活性剤、金属石鹼、ポリアルキレングリコール、脂肪酸エステル、エチレンオキサイド付加型カチオン活性剤、磷酸系活性剤、チオカルバミン酸塩、ジメチルジチオカルバミン酸塩等の潤滑剤を添加することもできる。

【0012】なお、好適に用いられる潤滑剤としては、下記一般式(1)又は特公平1-13508号公報に記載の磷酸エステル系界面活性剤が挙げられる。

【化1】



(式中、R₁は8~18のアルキル基、アルケニル基、或いは、フェニル基、アルキルフェニル基を示し、R₂はOH、OM、R-O-(CH₂CH₂O)_nを示し、Mは、アルカリ金属、アミン、アルカノールアミンを示し、nは、1~30を示す。)

【0013】前記インキ組成物を充填するボールペンの筆記先端部(チップ)の構造は、従来より汎用の機構が有効であり、金属製のパイプの先端近傍を外面より内方に押圧変形させたボール抱持部にボールを抱持してなるチップ、或いは、金属材料をドリル等による切削加工により形成したボール抱持部にボールを抱持してなるチップ、或いは、金属製のパイプや金属材料の切削加工により形成したチップに抱持するボールをバネ体により前方に付勢させたもの等を適用できる。又、前記ボールは、超硬合金、ステンレス鋼、ルビー、セラミック等の0.3~1.2mm径程度のものが適用できる。

【0014】前記インキ組成物を収容するインキ収容管は、例え、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂からなる成形体が、インキの低蒸発性、生産性の面で好適に用いられる。又、前記インキ収容管は、2.5~10mmの内径

を有するものが好適に用いられる。更に、前記インキ収容管として透明、着色透明、或いは半透明の成形体を用いることによりインキ残量を確認できる。前記インキ収容管にはチップを直接連結する他、接続部材を介して前記インキ収容管とチップを連結してもよい。尚、前記インキ収容管は、ボールペン用レフィルの形態として、前記レフィルを軸筒内に収容するものでもよいし、先端部にチップを装着した軸筒自体をインキ収容体として、前記軸筒内に直接インキを充填してもよい。前記軸筒内に収容するレフィルの内径は、2.5~5mmのものが好適に用いられ、インキを直接収容する軸筒の内径は、4~10mmのものが好適に用いられる。

【0015】前記インキ収容管に収容したインキ組成物の後端にはインキ逆流防止体を充填することが好ましい。前記インキ逆流防止体としては、液状または固体のいずれを用いることもでき、前記液状のインキ逆流防止体としては、ポリブテン、シリコーン油等の不揮発性媒体が挙げられ、所望により前記媒体中にシリカ、珪酸アルミニウム等を添加することもできる。また、固体のインキ逆流防止体としては樹脂成形物が挙げられる。更に、前記液状及び固体のインキ逆流防止体を併用して用いることもできる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のボールペン用水性白色インキ組成物は通常のボールペンインキ調製方法に準じて調製され、ボールペンチップを筆記先端とするインキ収容管内に直接的に充填した、いわゆる直液状態で実用に供される。

【0017】

【実施例】本発明のインキ組成及び比較例のインキ組成を以下に示す。尚、表中の配合を示す数値は重量%を示す。

【0018】

【表1】

原 料	注	実 施 例			比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3
パール顔料A	(1)	30.0		10.0				
パール顔料B	(2)		30.0		20.0			
パール顔料C	(3)						30.0	
酸化チタン分散液	(4)			33.0	16.7	50.0	41.7	
雲母	(5)						5.0	
サクシノグリカン	(6)	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
燐酸エスカル系界面活性剤	(7)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
グリセリン		15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
水		53.7	53.7	40.7	47.0	88.7	37.0	53.7
粘度 (mPa·s)	1 rpm	2778	2714	2200	2420	1720	1574	2750
	100 rpm	113	102	98	105	98	65	111
剪断減粘指數		0.30	0.30	0.32	0.31	0.38	0.31	0.30

【0019】表中の原料の内容を注番号に沿って説明する。

- (1) パール顔料A (マール社製、商品名:マグナパール3100、粒子径6.5μm)
- (2) パール顔料B (メルク社製、商品名:イリオジン111、粒子径10μm以下)
- (3) パール顔料C (メルク社製、商品名:イリオジン221、酸化チタンの膜厚100~140nm、被覆率62%、粒子径15μm以下)
- (4) 酸化チタン分散液 (山陽色素(株)製、商品名:サンダイスーパーホワイトU、顔料分60%、粒子径0.4μm)
- (5) 雲母 (コープケミカル社製、商品名:ミクロマイカMK-100、粒子径10μm以下)
- (6) サクシノグリカン (構成单糖がグルコースとガラクトースの有機酸修飾ヘテロ多糖体)
- (7) 燐酸エスカル系界面活性剤 [第一工業製薬(株)製、商品名:ブライサーフM208B]

【0020】実施例及び比較例で示した配合物を20分間ミキサーにて攪拌してインキ組成物が得られる。前記実施例及び比較例のインキ組成物を、EMD型粘度計を用いて25°Cにおけるインキ粘度を1 rpm、100 rpmの順に測定した。更に、各インキ組成物を直径0.7mmのボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたボールペンレフィルに充填し、更に、前記インキ後端面に密接させてインキ逆流防止体を充填して遠心処理を施した後、前記ボールペンレフィルを軸筒に組み込み、各々5本ずつボールペンを作成した。

【0021】前記ボールペンを用いて黒色の紙面上に筆記を行ない、筆跡の白色隠蔽性及び色沈みを目視により観察した。また、各々の試料ボールペンを5本ずつペン先を下向き状態(倒立状態)で40°Cの条件下で1ヶ月間放置した後、筆記して筆跡の状態を調べた。実施例1~4、及び比較例1~3の白色隠蔽性、色沈み、及び、経時安定性の評価を表に示す。

【0022】

【表2】

	白色隠蔽性	色沈み	経時安定性
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	△
実施例4	○	○	○
比較例1	△	×	×
比較例2	×	△	×
比較例3	×	○	○

【0023】表中の筆跡の白色隠蔽性テストの判定内容は以下のとおり。

○: 紙面の黒色が視覚されない。

△: 紙面の黒色が若干視覚される。

×: 紙面の黒色が視覚され、筆跡が白色を示さない。

なお、比較例3については、隠蔽性を有しているものの、筆跡が青色を呈するため評価を×とした。表中の筆跡の色沈みテストの判定内容は以下のとおり。

○: 筆記直後と筆跡が乾燥した後の色濃度が一定である。

△: 筆記直後の筆跡と比較して、乾燥した後の筆跡がやや白色に欠ける。

×: 乾燥した後の筆跡が白色を示さない。

表中の経時安定性試験の判定内容は以下のとおり。

○: 良好な筆跡が得られる。

△: 筆跡がかずれる。

×: 筆記不能

経時安定性試験は5本の試料ボールペンの平均を示す。

【0024】

【発明の効果】本発明は、着色剤として雲母の表面を酸化チタンで被覆した、被覆層の厚みが40~60nmのパール顔料を用いることにより、従来の白色インキ組成物では成し得なかった隠蔽性に富む鮮明な白色の筆跡が得られると共に経時安定性が良好なボールペン用水性白色インキ組成物を提供することができる。